

УДК 537.611.43:539.28:548.0

©1993

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР ИОНОВ $\text{Cr}^{5+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$

*Б.В.Падляк, А.Е.Носенко, В.М.Максименко, В.В.Кравчишин*

В температурном интервале 4.2–300 К исследованы спектры ЭПР в монокристаллах  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$  (КГГГ:Cr), выращенных по методу Чохральского из сырья с природным содержанием изотопов и обогащенных изотопами  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{69}\text{Ga}$  до 97.7 и 99.7% соответственно. Показано, что примесные ионы хрома в интервале концентраций 0.0005–0.02 ат.% входят в решетку КГГГ одновременно в двух различных валентных состояниях, образуя при этом парамагнитные центры  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических  $[a]$ -позициях (локальная симметрия  $C_{3i}$ ) и  $\text{Cr}^{5+}$  в тетраэдрических ( $d$ )-позициях (локальная симметрия  $S_4$ ). Установлено, что суперсверхтонкая структура спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  обусловлена взаимодействием неспаренного  $d$ -электрона с четырьмя ближайшими ядрами изотопов галлия ( $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ ).

Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ описан спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с константами анизотропного зеемановского взаимодействия:  $g_{\parallel} = 1.924 \pm 0.001$ ,  $g_{\perp} = 1.981 \pm 0.001$  при  $T = 77$  К, изотропного суперсверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ :  $a^{69} = (7.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ ,  $a^{71} = (9.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  при  $T = 45$  К и анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{53}\text{Cr}$ :  $A_{\parallel} = (18.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ ,  $A_{\perp} = (6.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  при  $T = 43$  К. Предложены кристаллографическая модель примесного центра  $\text{Cr}^{5+}$  в решетке КГГГ и возможный механизм компенсации заряда при гетеровалентном замещении  $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Ge}_{(d)}^{4+}$ .

Реализация пятивалентного состояния хрома в окисных кристаллах маловероятна, о чем свидетельствует незначительное количество работ по спектроскопии ЭПР этих ионов, которые на сегодня исследованы в таких соединениях, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и метаванадатах щелочных металлов [1–10]. В литературе, насколько нам известно, отсутствуют работы по ЭПР-спектроскопии ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллах со структурой граната. Это, наверное, объясняется тем, что большинство спектроскопических исследований ионов хрома проводилось в кристаллах двухкатионных алюминиевых и галлиевых гранатов с трехвалентными ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  в  $[a]$ - и ( $d$ )-подрешетках, для которых характерна следующая схема изоморфного замещения:  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{Ga}^{3+})_{[a]}$ . Для трехкатионных гранатов, к которым относится кальций-галлий-германиевый гранат с разновалентными катионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  в  $\{c\}$ -,  $[a]$ - и ( $d$ )-позициях структуры соответственно, механизм вхождения примесных  $3d^n$ -ионов, как показано в [11], усложняется.

Настоящая работа посвящена исследованиям спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и особенностей вхождения примеси хрома в кристаллы КГГГ, предварительные результаты которых впервые были представлены в [11–13].

## 1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Высококачественные монокристаллы  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , активированные хромом в концентрациях  $C = 0.0005 \div 0.02$  ат.%, были выращены по методу Чохральского из сырья марки «ОСЧ» как с природным содержанием изотопов, так и обогащенного изотопами  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{69}\text{Ga}$  до 97.7 и 99.7 % соответственно. Рост производился из платиновых тиглей в атмосфере чистого кислорода на технологической установке с высокочастотным нагревом типа «Донец-1» [13].

Регистрация и исследования спектров ЭПР проводились на серийном радиоспектрометре типа РЭ-1306 (температурный интервал 77–300 К) и радиоспектрометре фирмы «Varian» (температурный интервал 4.2–80 К) в  $X$ -диапазоне с использованием высокочастотной модуляции ( $f = 100$  кГц) магнитного поля. Ориентация образцов для измерений осуществлялась по габитусу, а также рентгенодифракционным и радиоспектроскопическим методами с точностью  $\pm 0.5^\circ$ . Исследования спектров ЭПР проводились в кристаллографических плоскостях (110) и (100).

При температуре жидкого азота во всех исследованных кристаллах КГГГ:Cr, кроме спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических позициях, впервые описанного в [14], был обнаружен новый спектр, который при комнатной температуре не наблюдается. Как видно из рис. 1, а, в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$  новый спектр состоит из двух групп линий, расщепленных, как показал анализ, на 13 эквидистантных компонент с близким к следующему соотношением интегральных интен-

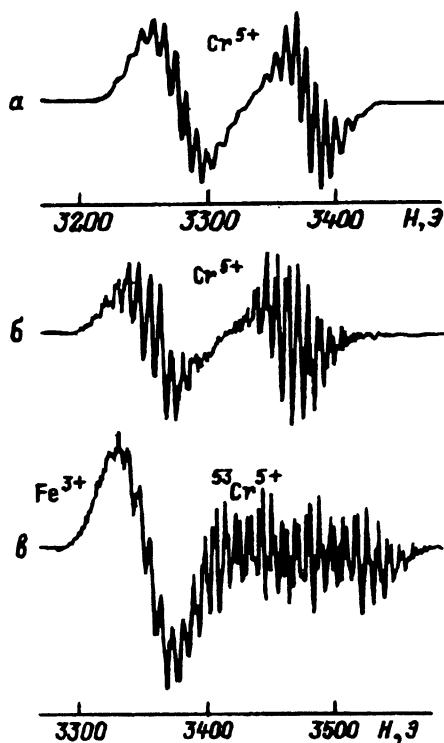


Рис. 1. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$  в кристаллах КГГГ:Cr с природным содержанием изотопов (а,б) и в кристаллах, обогащенных до 97.7% изотопом  $^{53}\text{Cr}$  (в).

$T$  (К),  $\nu$  (ГГц): а — 77, 9.4 ; б — 45, 9.3; в — 43, 9.3.

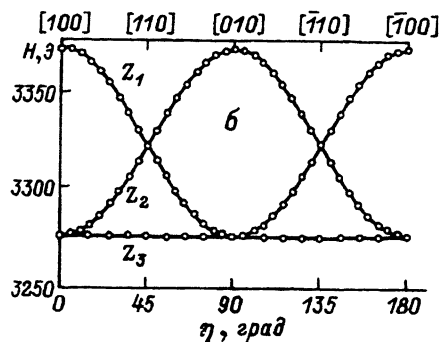
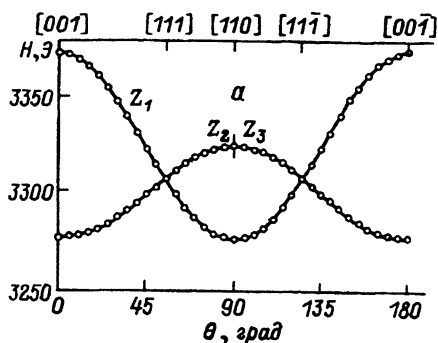


Рис. 2. Угловые зависимости спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ:Сг в кристаллографических плоскостях (110) (а) и (100) (б).

сивностей (1:4:10:20:31:40:44:40:31:20:10:4:1). Разрешение всех компонент наблюдаемого спектра при  $T = 77$  К неодинаковое, что обусловлено наложением некоторых линий спектра ЭПР неконтролируемой примеси ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , описанного в работе [15]. Отметим, что линии перехода  $M_S = +1/2 \leftrightarrow -1/2$  спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  от всех магнитно-неэквивалентных [а]-позиций в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [100]$  строго совпадают в магнитном поле  $H \cong 2$  кЭ, что находится далеко от линий нового спектра и не препятствует их наблюдению.

При повышении температуры компоненты нового спектра уширяются, и при  $T > 100$  К спектр почти неразрешен. Дальнейшее повышение температуры приводит к быстрому уширению неразрешенных линий, обусловленному процессами спин-решеточной релаксации, и уже при  $T > 200$  К спектр не наблюдается. Понижение температуры до 30 К приводит к сужению линий и улучшению разрешения спектра. Как видно из рис. 1, б, при  $T = 45$  К каждая из 13 компонент спектра неэлементарна и расщеплена на несколько линий различной интенсивности, что еще больше осложняет наблюдаемый спектр. При понижении температуры до 20 К и ниже вплоть до 4.2 К происходит уширение компонент и, следовательно, уменьшение разрешения спектра. При гелиевых температурах происходит быстрое насыщение спектра. Описанная температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР, по-видимому, обусловлена сложными механизмами спин-решеточной релаксации, которые в настоящей работе не изучались.

Для определения локальной симметрии и идентификации новых парамагнитных центров (ПМЦ) в кристаллах КГГГ:Сг были исследованы полные угловые зависимости спектра ЭПР в кристаллографических плоскостях (110) и (100). На рис. 2, а, б приведены угловые зависимости центров тяжести 13-компонентных групп линий в плоскостях (110) и (100) соответственно. Анализ этих зависимостей показал наличие трех идентичных спектров аксиальной симметрии от ПМЦ с эффективным электронным спином  $S_{\text{эфф}} = 1/2$ . Магнитные оси симметрии спектров  $z_1, z_2$  и  $z_3$  совпадают с кристаллографическими направлениями типа  $\langle 100 \rangle$ . В ориентациях  $\mathbf{H} \parallel (111)$  все три спектра с осями  $z_1, z_2$  и  $z_3$  совпадают (рис. 2, а, б и 3, а, б). В ориентациях типа  $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$ , если, например, спектр ЭПР центров с осью  $z_1$  находится в максимуме ( $z_1 \parallel [100]$ ), спектры ПМЦ с осями  $z_2$  и  $z_3$  совпадают и находятся в минимуме магнитного поля (рис. 1, а, б).

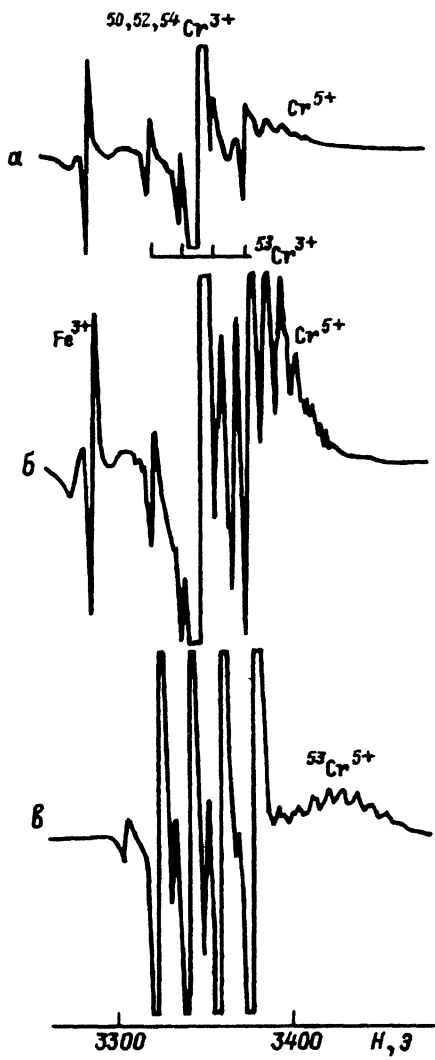


Рис. 3. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  в ориентации  $\mathbf{H} \parallel [111]$  в кристаллах КГГГ:Сг с природным содержанием изотопов (а, б) и в кристаллах, обогащенных до 97.7% изотопом  $^{53}\text{Cr}$  (в).

$T$  (К),  $\nu$  (ГГц): а — 80, 9.3 ; б, в — 50, 9.3.

и 2, а, б), что соответствует ориентациям  $z_2(z_3) \perp [100]$ . В кристаллографической плоскости (100) положение линий спектра от центров с осью  $z_3 \perp [100]$  от угла не зависит (рис. 2, б).

Известно, что в случае аксиальной симметрии спектры ЭПР от центров со спином  $S < 2$  и параллельными осями  $z$  неразличимы, т.е. количество наблюдаемых спектров вдвое меньше магнитной кратности позиций в структуре кристалла [16]. Следовательно, новый спектр ЭПР принадлежит центрам, локализованным в катионных позициях с магнитной кратностью  $K_{\alpha}^M = 2 \times 3 = 6$ . Такая величина  $K_{\alpha}^M$  характерна как для тетраэдрических, так и для додекаэдрических позиций в структуре граната. Но так как оси  $z$  всех трех наблюдаемых спектров совпадают с осями четвертого, а не второго порядка, то можно однозначно утверждать, что новый спектр принадлежит ПМЦ, которые локализованы в

тетраэдрических или (*d*)-позициях решетки КГГГ. Локальная точечная группа симметрии (*d*)-позиций в структуре граната представляет собой подгруппу  $S_4$  кубической группы  $O_h^{10}$ .

Так как новый спектр ЭПР наблюдается во всех кристаллах, активированных хромом наряду со спектром ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , можно предположить, что он принадлежит ионам хрома со спином  $S = 1/2$  в основном состоянии. Из всех возможных валентных состояний хрома электронным спином  $S = 1/2$  в основном состоянии обладают только ионы  $\text{Cr}^{5+}$  ( $^2D_{3/2}$ -состояние,  $3d^1$ -конфигурация). Исключим из рассмотрения ионы  $\text{Cr}^{4+}$  ( $^3F_2$ ) и  $\text{Cr}^{2+}$  ( $^5D_0$ ), которые в основном состоянии имеют целые спины  $S = 1$  и  $S = 2$  соответственно, так как спектры ЭПР этих ионов наблюдаются при специальных условиях в очень редких случаях [16,17]. Что касается таких ионов хрома с полуполым спином, как  $\text{Cr}^+$  ( $S = 5/2$ ) и  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ), то при достаточно больших начальных расщеплениях спиновых уровней от них в *X*-диапазоне может наблюдаться только один центральный переход, что позволит приписать им эффективный спин  $S_{\text{эфф}} = 1/2$ . Однако характер угловых зависимостей и кратность спектров ЭПР, близость ионных радиусов ( $R_{\text{Cr}^{5+}} \cong 0.43 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{Ge}^{4+}} \cong 0.40 \text{ \AA}$ ) и электрических зарядов ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  позволяют предположить, что наблюдаемые спектры принадлежат ионам  $\text{Cr}^{5+}$  в (*d*)-позициях решетки КГГГ.

Для проверки этого предположения были исследованы спектры ЭПР кристаллов КГГГ, активированных хромом, обогащенным до 97.7% изотопом  $^{53}\text{Cr}$ . На рис. 1,а и 3,а приведены спектры ЭПР в кристаллах, обогащенных изотопом  $^{53}\text{Cr}$ , записанные в ориентациях  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [111]$  при температурах 50 и 43 К соответственно. В обогащенных образцах наблюдаются интенсивный сверхтонкий квартет от ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  ( $I = 3/2$ ) и слабая линия в центре квартета от четных изотопов хрома ( $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Cr}$ ), соотношение интенсивностей которых соответствует степени обогащения (рис. 3,а). Анализ и сравнение спектров ЭПР образцов с природным содержанием изотопов (рис. 1,а,б и 3,а,б) и образцов, обогащенных изотопом  $^{53}\text{Cr}$  (рис. 1,а и 3,а) в ориентациях  $\mathbf{H} \parallel [100]$  и  $\mathbf{H} \parallel [111]$  соответственно, показали, что спектры новых ПМЦ в обогащенных образцах также обладают дополнительным сверхтонким расщеплением, характерным для ядер  $^{53}\text{Cr}$  [16,17]. Следовательно, новый спектр ЭПР принадлежит ионам хрома, в частности, как следует из анализа, приведенного выше, ионам  $\text{Cr}^{5+}$ .

## 2. Суперсверхтонкая структура спектра ЭПР и кристаллографическая модель ПМЦ $\text{Cr}^{5+}$ в решетке КГГГ

Расщепление линий спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в (*d*)-позициях при  $T = 77 \text{ K}$  на 13 эквидистантных компонент с соотношением интегральных интенсивностей, близким к (1:4:10:20:31:40:44:40:31:20:10:4:1) (рис. 1,а), можно объяснить суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) неспаренного спина *d*-электрона с магнитными моментами четырех ближайших ядер со спином  $I = 3/2$ , так как число линий суперсверхтонкой структуры (ССТС)  $N = (2nI + 1)$  будет равно 13, если количество эквивалентных ядер  $n = 4$ . Анализ изотопного состава элементов, входящих в КГГГ, свидетельствует о том, что наиболее вероятными источниками

ССТВ являются ядра изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , поскольку оба они имеют спин  $I = 3/2$ , максимальное природное содержание (распространенности изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  составляют 60.2 и 39.8% соответственно) и близкие гиромагнитные отношения ( $\gamma_{71}/\gamma_{69} \cong 1.271$ ) [18,19].

Рассмотрим более подробно ССТС наблюдаемого спектра, следуя рассуждениям, приведенным в работах [20,21]. Примем, что постоянное магнитное поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль кристаллографического направления [100]. Тогда для одного из трех наблюдаемых спектров, например спектра с осью  $z_1$ , вектор  $\mathbf{H} \parallel z_1$  и условие ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ с учетом ССТВ с четырьмя эквивалентными ядрами галлия одного сорта (например, ядрами изотопа  $^{69}\text{Ga}$ ) для этой ориентации запишется в виде

$$h\nu = g_z\beta H_0 + \sum_{j=1}^4 a_z m_j, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — рабочая частота спектрометра;  $\beta$  — магнетон Бора;  $g_z$  —  $z$ -компонента постоянной ССТС для ядер изотопа  $^{69}\text{Ga}$ ;  $m_1, m_2, m_3, m_4$  — значения магнитного квантового числа  $m$  для четырех ядер  $^{69}\text{Ga}$ , каждое из которых может принимать любое из четырех возможных значений:  $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ .

Тогда, согласно (1), значения резонансных полей для всех компонент ССТС в ориентации  $\mathbf{H} \parallel z$  можно определить по формуле

$$H_N = \left( h\nu - a_z \sum_{j=1}^4 m_j \right) / g_z\beta, \quad (2)$$

где  $N$  — номер компоненты ССТС спектра.

Как видно из (2), положения компонент ССТС зависят только от величины  $\sum_{j=1}^4 m_j$ . Максимальное значение  $\sum_{j=1}^4 m_j = 6$ , если все четыре квантовых числа  $m_j = 3/2$ , что соответствует первой компоненте ( $N = 1$ ) ССТС. Так как существует всего одна такая комбинация, то статистический вес и соответствующая ему интенсивность первой компоненты равны единице.

Следующее по величине значение  $\sum_{j=1}^4 m_j = 5$ . Его можно получить четырьмя различными комбинациями путем перестановки следующих значений:  $m_1 = 3/2, m_2 = 3/2, m_3 = 3/2, m_4 = 1/2$ . Следовательно, статистический вес и соответствующая ему интенсивность второй компоненты равны 4, поскольку предполагается, что каждое ядро с одинаковой вероятностью может находиться в состоянии с любым  $m$ .

Проводя таким образом дальнейший подбор всех возможных комбинаций из четырех квантовых чисел  $m_j$ , можно показать, что  $\sum_{j=1}^4 m_j$  принимает следующие 13 значений: 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5, 6, статистические веса которых подчиняются распределению (1:4:10:20:31:40:44:40:31:20:10:4:1), которое соответствует соотношению интенсивностей компонент ССТС, обусловленному взаимодействием с четырьмя эквивалентными ядрами со спином  $I = 3/2$ .

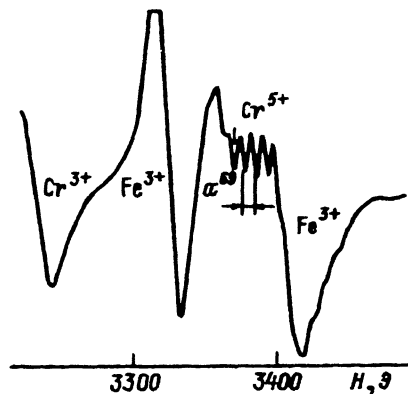


Рис. 4. Спектры ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллах КГГГ, обогащенных до 97.7% изотопом  $^{69}\text{Ga}$  при  $T = 43$  К в ориентации, близкой к  $\mathbf{H} \parallel [111]$  ( $\nu = 9.3$  ГГц).

В случае одинаковых ядер, например  $^{69}\text{Ga}$ , который мы рассматриваем, компоненты наблюдаемой ССТС элементарны, т.е. при понижении температуры они не должны расщепляться, поскольку составляющие каждой из них, согласно (2), соответствуют одинаковым резонансным полям. Как видно из рис. 1,а,б и 3,а,б, линии ССТС экспериментальных спектров при понижении температуры расщепляются на отдельные компоненты. Это обстоятельство было использовано для проверки предположения о том, что ССТС спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ обусловлена ядрами изотопов галлия. С этой целью был проведен рост кристаллов из сырья, обогащенного до 99.7% изотопом  $^{69}\text{Ga}$ .

Анализ и сравнение спектров ЭПР кристаллов с природным содержанием изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  (рис. 3,б) и кристаллов, обогащенных изотопом  $^{69}\text{Ga}$  (рис. 4), показали, что в обогащенных образцах дополнительные расщепления компонент ССТС, связанные, как будет показано ниже, с наличием двух различных изотопов галлия, не наблюдаются. Следовательно, ССТС спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ обусловлена взаимодействием с ядрами галлия.

Из рассуждений, приведенных выше, следует, что наиболее просто расшифровку и анализ ССТС спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ можно провести для кристаллов, содержащих только один сорт изотопов галлия. Однако, как видно из рис. 4, кристаллы, выращенные из сырья, обогащенного изотопом  $^{69}\text{Ga}$ , содержат значительные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , спектры ЭПР которых скрывают исследуемый спектр. Это не позволяет записать полный спектр ионов  $\text{Cr}^{5+}$  ни в одной из характерных для него ориентаций. Лишь в ориентации, близкой к  $\mathbf{H} \parallel [111]$ , удалось записать фрагмент этого спектра, содержащий пять хорошо разрешенных компонент (рис. 4), из которого были определены величина постоянной ССТС от ядер  $^{69}\text{Ga}$  и полуширина линий ССТС ( $\Delta H_{1/2} \cong 4$  Э).

Рассмотрим ССТС спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в кристаллах КГГГ с природным содержанием изотопов галлия. Принимая предложенную выше интерпретацию ССТС спектра ЭПР за исходную и считая, что  $d$ -электрон проводит одинаковое время около каждого из четырех атомов галлия во второй координационной сфере, необходимо учесть следующие замечания. Так как природное содержание ядер изотопа  $^{69}\text{Ga}$  составляет примерно 60%, а  $^{71}\text{Ga}$  — 40%, то вероятность встретить атом с ядром  $^{69}\text{Ga}$  равна  $3/5$ , а с ядром  $^{71}\text{Ga}$  —  $2/5$ . Следовательно, вероятности появле-

ния различных квартетов ядер со всеми возможными их комбинациями распределяются следующим образом:  $4^{69}\text{Ga} - 81/625$ ,  $(3^{69}\text{Ga} + 1^{71}\text{Ga}) - 216/625$ ,  $(2^{69}\text{Ga} + 2^{71}\text{Ga}) - 216/625$ ,  $(1^{69}\text{Ga} + 3^{71}\text{Ga}) - 96/625$ ,  $4^{71}\text{Ga} - 16/625$ .

Тогда в кристаллах с природным содержанием изотопов галлия положения компонент ССТС для каждого из пяти возможных квартетов ядер в ориентации  $\mathbf{H} \parallel z$  с учетом (2) будут определяться по формуле

$$H_N = \left( h\nu - \sum_{j=1}^4 (a_z)_j m_j \right) / g_z \beta, \quad (3)$$

где  $(a_z)_j$  — значение  $z$ -компоненты постоянной ССТС для  $j$ -го ядра.

Как известно, константы сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия пропорциональны гиромагнитному отношению ядра  $\gamma$  [18]. Поэтому

$$a^{71}/a^{69} = \gamma_{71}/\gamma_{69} \cong 1.271, \quad (4)$$

где  $a^{71}$  и  $a^{69}$  — константы ССТВ для ядер  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  соответственно.

Таким образом, наличие неодинаковых ядер приводит к тому, что такие комбинации спинов, как, например,  $(3/2, 3/2, 3/2, 1/2)$ ,  $(3/2, 3/2, 1/2, 3/2)$ ,  $(3/2, 1/2, 3/2, 3/2)$  и  $(1/2, 3/2, 3/2, 3/2)$ , дают ЭПР-переходы в различных полях. В результате, если принять интенсивность линии от комбинации  $(3/2, 3/2, 3/2, 3/2)$  за «единицу», то линии, интенсивность которых для одинаковых ядер равна 4, в случае двух разных ядер расщепляются на четыре компонента с единичной интенсивностью. Следовательно, линия с интенсивностью 10 расщепляется на 10 компонент единичной интенсивности и т.д.

Используя измеренное значение  $a^{69}$  и формулы (3), (4), можно предсказать положение всех компонент. Интенсивность компонент от квартета  $4^{71}\text{Ga}$ , который дает наиболее удаленные линии спектра, составляет  $2/27$  от максимальной интенсивности линий, которую дают квартеты ядер  $(3^{69}\text{Ga} + 1^{71}\text{Ga})$  и  $(2^{69}\text{Ga} + 2^{71}\text{Ga})$ . Кроме этого, имеются еще два набора компонент ССТС от квартетов  $(1^{69}\text{Ga} + 3^{71}\text{Ga})$  и  $4^{69}\text{Ga}$ , интенсивности которых составляют  $12/27$  и  $3/8$  соответственно от линий с максимальной интенсивностью.

Таким образом, описанный подход позволил оценить количество, положения и относительные интенсивности всех возможных компонент ССТС спектра ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в КГГГ. В ориентации  $\mathbf{H} \parallel z \parallel [100]$  при  $T = 45$  К (рис. 1,б), где разрешение спектра наилучшее, были идентифицированы разрешенные линии и сопоставлены с рассчитанными. Положения неразрешенных и слабо разрешенных линий были оценены приближенно с учетом их теоретических интенсивностей. Рассчитанный спектр хорошо согласуется с экспериментальным.

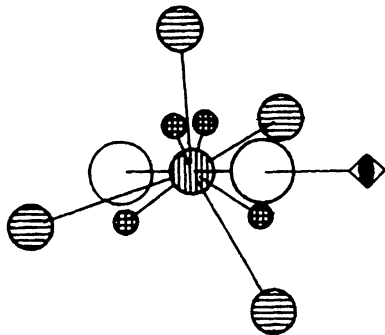
Исходя из экспериментальных результатов и приведенных рассуждений, спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в  $(d)$ -позициях решетки КГГГ может быть описан спин-гамильтонианом аксиальной симметрии вида

$$\hat{H} = \beta \left[ g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \right] + \sum_{j=1}^4 \hat{\mathbf{S}} \cdot a_j \cdot \hat{\mathbf{I}}_j^{\text{Ga}} \quad (5)$$



Рис. 5. Кристаллографическая модель примесного ПМЦ  $\text{Cr}^{5+}$  в  $(d)$ -позициях решетки КГГГ.

Положения ионов  $\text{Cr}^{5+}$  обозначены вертикальной штриховкой,  $\text{O}^{2-}$  — сетчатой штриховкой,  $\text{Ga}^{3+}$  — горизонтальной штриховкой и  $\text{Ca}^{2+}$  — без штриховки. Параметр решетки КГГГ  $a = 12.251 \text{ \AA}$ , расстояние  $d(\text{Cr}-\text{O}) = 1.645 \text{ \AA}$ , расстояние  $d(\text{Cr}-\text{Ga}) = 3.424 \text{ \AA}$ .

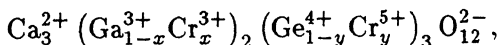


с константами анизотропного электронного зеемановского взаимодействия:  $g_{\parallel} = 1.924 \pm 0.001$  и  $g_{\perp} = 1.981 \pm 0.001$  при  $T = 77 \text{ K}$  и изотропного сверхтонкого взаимодействия:  $a^{69} = (7.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  и  $a^{71} = (9.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для ядер  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  соответственно при  $T = 45 \text{ K}$ , так как анизотропию констант ССТС экспериментально определить не удалось.

При учете сверхтонкого взаимодействия  $d$ -электрона ионов  $\text{Cr}^{5+}$  их собственным ядром магнитного изотопа  $^{53}\text{Cr}$ , которое хорошо проявляется в спектрах ЭПР образцов, обогащенных им (рис. 1, в и 3, в), в спин-гамильтоновой (5) следует включить член  $(\hat{S} \cdot A \cdot \hat{I}^{\text{Cr}}) = A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z^{\text{Cr}} + A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x^{\text{Cr}} + \hat{S}_y \hat{I}_y^{\text{Cr}})$  с константами  $A_{\parallel} = (18.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$  и  $A_{\perp} = (6.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , определенными при  $T = 43 \text{ K}$ . Отметим, что константы сверхтонкого взаимодействия для ионов  $^{53}\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических позициях решетки КГГГ, определенные нами ранее, равны  $|A_{\parallel}| = (16.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ ,  $|A_{\perp}| = (17.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [11].

На основании проведенных исследований с помощью компьютерного анализа структуры предложена кристаллографическая модель примесных ПМЦ  $\text{Cr}^{5+}$  в  $(d)$ -позициях решетки КГГГ (рис. 5).

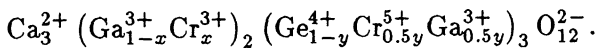
В заключение остановимся на возможном механизме компенсации избыточного заряда при образовании примесных центров  $\text{Cr}^{5+}$  в  $(d)$ -позициях решетки КГГГ, занятых катионами  $\text{Ge}^{4+}$ . При введении примеси хрома в КГГГ одновременно реализуется как изовалентное ( $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$ ), так и гетеровалентное ( $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$ ) замещение. Это приводит без учета механизма компенсации заряда и нестехиометрии по кислороду к следующей формуле состава кристалла:



где  $x$  и  $y$  — относительные концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  соответственно.

Учитывая тот факт, что при росте кристаллов КГГГ образуются вакансии катионов  $\text{Ge}^{4+}$  из-за испарения  $\text{GeO}_2$  (наиболее летучая компонента состава) из расплава, нам представляется, что наиболее вероятными компенсаторами избыточного заряда являются антиструктурные (антиузельные) дефекты типа  $\text{Ga}_{(d)}^{3+}$  (катионы  $\text{Ga}^{3+}$  в вакантных местах  $(d)$ -позиций). С учетом такого механизма компенсации стехиометриче-

ская формула кристалла КГГГ:Сг запишется в виде



Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что в кристаллах КГГГ:Сг имеет место сложный механизм вхождения активатора. Примесные ионы хрома в интервале концентраций 0.0005–0.02 ат. % входят в решетку КГГГ по крайней мере в двух различных валентных состояниях, образуя ПМЦ  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических позициях и  $\text{Cr}^{5+}$  в тетраэдрических позициях. В нашей лаборатории методами оптической спектроскопии было показано, что в кристаллах КГГГ реализуются также примесные центры  $\text{Cr}^{4+}$  в (*d*)-позициях, образование которых не требует компенсации заряда. Однако изучение вхождения некрамерсовых ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в КГГГ прямыми радиоспектроскопическими методами, например методом акустического ЭПР, представляет предмет отдельных исследований.

Авторы выражают свою признательность Л. Г. Аксельруду за компьютерный анализ кристаллической структуры КГГГ.

### Список литературы

- [1] Howard D.G., Lindquist R.H. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 2. P. 573–574.
- [2] Van Reijen I.L., Cosse P., Van Haren H.J. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 2. P. 572–573.
- [3] Kedzie R.W., Shane J.R., Kestigian M. // Phys. Lett. 1964. V. 11. N 4. P. 286–287.
- [4] Tsukioka M., Yamamoto A., Kojita H. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 33. N 3. P. 681–686.
- [5] Дмитриева Л.В., Зонн З.М., Максимов Е.В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 2. С. 582–583.
- [6] Krishnamurthy M.V. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 4. P. 606–608.
- [7] Грунин В.С., Патрина И.Б., Зонн З.Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 3. С. 926–928.
- [8] Alybakov A.A., Arbotoev O.M., Gubanov V.A. et al. // Phys. Stat. Sol. 1985. V. (b)128. P. K93–K96.
- [9] Баранов П.Г., Ветров В.А., Романов Н.Г. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3459–3461.
- [10] Akchalov Sh., Alybakov A., Zhanibecov M. et al. // Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. N 9. P. 1183–1187.
- [11] Падляк Б.В. // Автореф. канд. дис. Львов, ЛГУ, 1989.
- [12] Носенко А.Е., Падляк Б.В., Костык Л.В., Кравчишин В.В. // IX Всес. симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез. докл. Л., РТП ЛИЯФ, 1990. С. 203.
- [13] Носенко А.Е., Костык Л.В., Падляк Б.В., Кравчишин В.В. // VII Всес. конф. по росту кристаллов. Симпозиум по молекулярно-лучевой эпитаксии. Расширенные тез. докл. Т. 3. М., 1988. С. 270.
- [14] Носенко А.Е., Падляк Б.В., Крайнюк Г.Г., Кравчишин В.В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2866–2868.
- [15] Падляк Б.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1851–1854.
- [16] Мейльман М.Л., Самойлович М.И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М.: Атомиздат, 1977. 272 с.
- [17] Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
- [18] Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
- [19] Кофферман Г. Ядерные моменты. М.: ИЛ, 1960. 485 с.
- [20] Castner T.G., Kanzig W. // J. Phys. Chem. Sol. 1957. V. 3. P. 178–185.
- [21] Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило в Редакцию  
3 ноября 1992 г.  
В окончательной редакции  
22 февраля 1993 г.